Einfluss der Substituenten und ihrer Stellung auf die katalytische Reduktion der CN-Gruppe in Benzolderivaten

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Feiga Bernstein

aus Riga (Lettland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 22. Oktober 1929.

Prof. Dr. *G. Senn*
Dekan.

Fräulein *Feiga Bernstein* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 22. Oktober 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung ihrer am 22. Oktober 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII, Fasciculus Quartus.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MEINER LIEBEN SCHWESTER
REBEKKA
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0118

Über den Einfluss der Stellung bestimmter Substituenten im Benzolkern auf die katalytische Hydrierung der Cyangruppe.

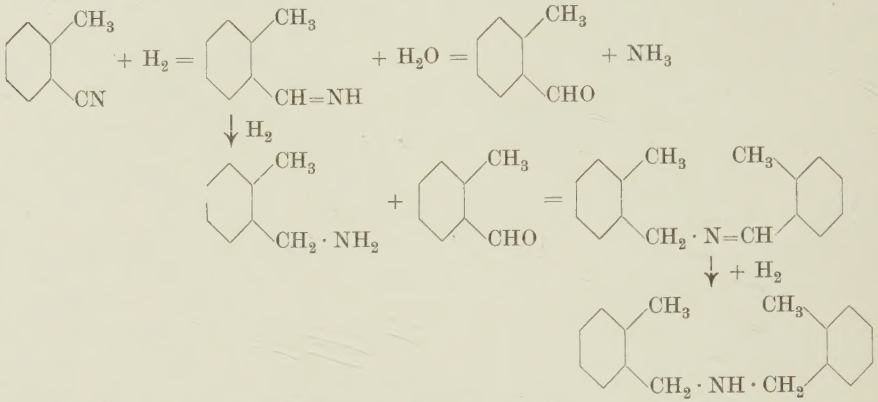
Die katalytische Reduktion der Cyanverbindungen, welche verschiedene Produkte liefern kann (Aldim oder Aldehyd, primäres und sekundäres Amin, *Schiff*'sche Base, in einigen wenigen Fällen ging die Reaktion auch bis zum Alkohol weiter) schien anfangs ganz willkürlich zu verlaufen, bis sich allmählich zeigte, dass hier doch gewisse Gesetzmässigkeiten herrschen. Eine der interessantesten Erfahrungen, welche auf diesem Gebiete gemacht wurde, ist die, dass sobald eine Nitrogruppe gleichzeitig mit einem Cyanrest sich im Benzolkern befindet, das Cyan nicht reduziert wird, sondern nur die Nitrogruppe. Es kann also die im Benzolkern befindliche Gruppe einen gewissen Einfluss ausüben auf die Hydrierbarkeit der Cyanverbindungen[1]).

An drei Beispielen ist jetzt von uns untersucht worden, welchen Einfluss gewisse Substituenten im Benzolkern und ihre Stellung auf die Hydrierbarkeit der Cyangruppe ausüben. Es wurden dazu herangezogen 1. die drei Tolunitrile, 2. die drei Brom-benzonitrile und 3. die drei Cyanbenzoesäuren bezw. ihre Ester.

[1]) *Rupe* und *Metzger*, Helv. **8**, 838 (1925).

I. Tolunitrile.

Bei der Reduktion dieser Verbindungen entstanden immer nebeneinander Aldehyd, primäre und sekundäre Base[1]), und zwar sind die



quantitativen Verhältnisse bei den drei Isomeren ganz identisch, wie die Tabelle am Schluss zeigt, so dass ein Einfluss der Stellung hier nicht in Betracht kommt. Dagegen zeigt sich ein kleiner Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme. p- und m-Verbindung werden sozusagen genau gleich rasch reduziert (Figur 1, Kurve 2 und 3), denn der Verlauf der beiden Kurven ist genau derselbe, sie gehen annähernd parallel[2]). Die o-Verbindung dagegen wird etwas langsamer hydriert.

II. Brom-benzonitrile.

Hier sind die quantitativen Verhältnisse etwas anders als bei den Methylderivaten. Es wird weniger primäre Base gebildet, dafür mehr sekundäre Base. Für das m- und das p-Bromderivat sind die Ausbeuten an Aldehyd ungefähr dieselben wie bei den Methylverbindungen, währenddem das o-Bromnitril bedeutend mehr Aldehyd liefert. Auch hier werden die m- und p-Verbindung ganz genau gleich rasch reduziert, was deutlich daraus hervorgeht, wenn man die Kurven (Fig. 2) auf gleiche Mengen Substanz bezieht, und analog wie bei den Tolunitrilen wird die o-Verbindung entschieden langsamer reduziert. Der Unterschied tritt in diesem Fall noch deutlicher zu Tage als beim o-Tolunitril[3]).

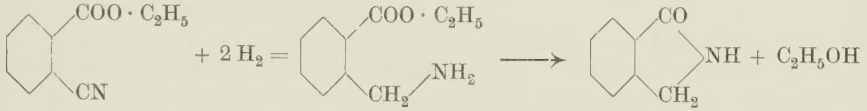
[1]) Vergl. die interessanten Ausführungen von *Skita* und *Keil*, M. **53** und **54** (*Wegscheider*-Festschrift), 753 (1930).

[2]) Wir haben davon abgesehen, den Wasserstoffverbrauch auf gleiche Mengen Substanz zu reduzieren, um die Übersichtlichkeit der Kurven nicht zu stören, obgleich im allgemeinen der Verbrauch an Wasserstoff, d. h. die Geschwindigkeit der Hydrierung ziemlich genau proportional der angewandten Menge Substanz verläuft, was auch, wie man sich leicht überzeugen kann, in unserm Falle zutrifft.

[3]) *J. R. Sampey* (Am. Soc. **52**, 93 (1930); C. **1930**, I, 1612) machte kürzlich bei der quantitativen Reduktion von Nitroderivaten des Benzols mit Stannochlorid und Salzsäure dieselbe Beobachtung, dass nämlich im allgemeinen die ortho-Verbindungen am langsamsten reduziert werden (ausser bei den 3 Nitrobenzoesäuren).

III. Cyanbenzoesäure-ester.

Hier bildet nur die m-Verbindung Aldehyd, während bei der o- und p-Verbindung nur Spuren eines solchen auftreten. Bei der m- und p-Verbindung wird überwiegend sekundäre Base gebildet. Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist bei der m- und p-Verbindung wieder fast dieselbe. Ganz anders verhält sich die o-Verbindung. Die Hydrierungskurve bietet darum ein ganz anderes Bild (Figur 3, No. 1), weil hier wenigstens 90 % einer ringförmigen Verbindung, nämlich des Phtalimidins entstehen.



Es hat sich schon längst aus unseren Arbeiten die Regel herausgebildet, dass bei den Hydrierungen der Cyanverbindungen immer diejenige Form entsteht, welche am günstigsten ist für die Ringbildung, sofern eine solche in Betracht kommt. In diesem Falle ist es das primäre Amin, welches sofort unter Alkoholabspaltung mit der Carbäthoxylgruppe reagiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einfluss der Substituenten im Benzolkern auf die Hydrierung der Cyangruppe ein um so viel stärkerer ist, je ausgeprägter die polare Natur der Substituenten ist.

Katalytische Hydrierung von o-Tolunitril.

o-Tolunitril wurde aus o-Toluidin nach *Sandmeyer* dargestellt. Die beste Ausbeute (60 % der Theorie) an reinem Nitril wurde erhalten, als die berechnete Menge der diazotierten Lösung von o-Toluidin allmählich zu einer heissen Kupfer(I)cyanidlösung gegeben wurde. Destillation mit Wasserdampf und unter vermindertem Druck: Sdp.$_{11\,mm}$ 82—83°.

Katalytische Hydrierung.

30 g reines Nitril, gelöst in einer Mischung von 100 cm³ Alkohol, 50 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser, wurden mit 60 g frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme war eine sehr rasche (Kurve 1, Figur 1) und war nach 5 Stunden praktisch schon beendigt. In den nächsten 5 Stunden wurde fast nichts mehr aufgenommen. Nach 10 Stunden wurde die Hydrierung unterbrochen, es waren dann 11,13 Liter Wasserstoff aufgenommen, berechnet 12,3 Liter, somit wurden 90 % der Theorie angelagert[1]). Nach beendigter Hydrie-

[1]) Diese Berechnung ist keine absolut genaue, sondern sie beruht auf dem Ansatz, dass 1 Mol H_2 bei Raumtemperatur und mittlerem Barometerstande ein Volumen von 24 Liter einnimmt. Gewöhnlich wird schon während des Verjagens des Kohlendioxyds, mit welchem die Schüttelflasche angefüllt war behufs Einfüllung des frischen Katalysators, reichlich Wasserstoff aufgenommen, so dass in den meisten Fällen 100% Wasserstoff verbraucht werden.

rung zeigte sich starker Ammoniakgeruch in der Flasche. Der Katalysator wurde abgenutscht und darauf mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat und die alkoholische Lösung wurden sodann mit Wasserdampf destilliert. Zuerst gingen Alkohol und Essigester über, dann folgte ein weisses Öl, das sich in Salzsäure klar auflöste. Diese Lösung wurde ausgeäthert zwecks Entfernung der nicht-basischen Bestandteile.

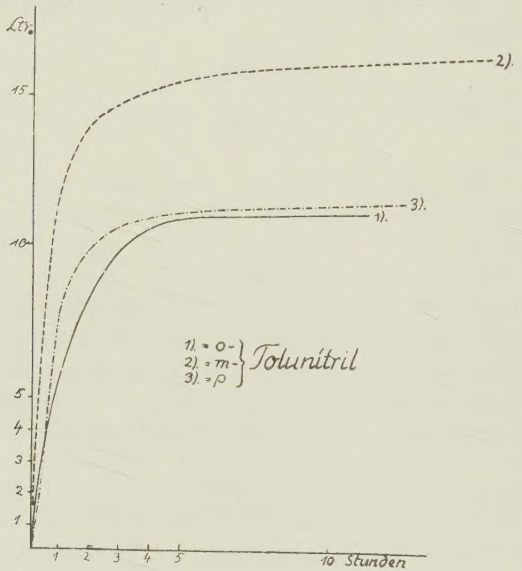


Fig. 1.

A. Ätherlösung: Nach Trocknung über geglühtem Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb ein wenig eines hellgelben Öles von angenehmem, benzaldehydartigem Geruch. Ammoniakalische Silberoxydlösung wurde unter Spiegelbildung reduziert. Das Semicarbazon des o-Tolyl-aldehydes, in üblicher Weise dargestellt, wurde nach 12-stündigem Stehen mit Wasser als krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol zeigte der Körper den Smp. 209°, was mit den Angaben von *Fournier*[1]) übereinstimmt. Die Analyse stimmt ebenfalls auf das Semicarbazon des o-Tolylaldehydes.

0,1676 g Subst. gaben 35,0 cm³ N_2 (14°, 739 mm)
$C_9H_{11}ON_3$ Ber. N 23,72 Gef. N 23,79%

B. Salzsaure Lösung: Sie wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen, wobei 18 g reines alkohollösliches Chlorhydrat erhalten wurden. Wir

[1]) *Fournier*, C. r. **137**, 717 (1903); *Law, Perkin*, C. **1905**, I, 359; *Blaise, Courtot*, Bl. [3] **35**, 373 (1906).

zersetzten mit Natronlauge, ätherten aus und trockneten über Magnesiumsulfat. Unter 12 mm Druck destillierte die Base als wasserhelle, stark basisch riechende Flüssigkeit, welche an der Luft unter Kohlensäureaufnahme bald fest wurde. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen überein mit denen des o-Tolubenzylamins (o-Xylylamins), welches von *Kröber*[1]) durch Reduktion von o-Tolunitril mit Natrium in schlechter Ausbeute dargestellt worden war und schon vorher von *Strassmann*[2]) aus o-Xylylbromid und Phtalimid-Kalium.

18 g Chlorhydrat entsprechen 14,3 g der freien Base, d. h. 48 % vom angewandten Nitril.

Chlorhydrat: krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, aus Wasser beim langsamen Verdunsten in grossen, durchsichtigen Krystallen.

o-Di-tolubenzyl-thioharnstoff: entsteht beim 10-stündigen Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff, aus verdünntem Alkohol in glänzenden Kryställchen vom Smp. 188° krystallisierend (*Kröber* gibt den Smp. 186—187° an).

Phenyl-thioharnstoffderivat: bildet aus Alkohol kleine glänzende Nadeln vom Smp. 105°.

0,1645 g Subst. gaben 15,75 cm³ N_2 (12°, 732 mm)

$C_{15}H_{16}N_2S$ Ber. N 10,93 Gef. 10,88%

C. Mit Wasserdampf nicht flüchtiger Teil: Der Rückstand im Kolben wurde erschöpfend ausgeäthert, wobei ein gelbes Öl erhalten wurde, das sich nicht destillieren liess, das aber mit Salzsäure ein Chlorhydrat lieferte, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisieren liess und ein weisses Krystallpulver bildete. Der Körper ist das salzsaure Salz des sekundären o-Di-xyl-amins.

0,1000 g Subst. gaben 0,2699 g CO_2 und 0,0706 g H_2O
0,2161 g Subst. gaben 10,5 cm³ N_2 (16°, 726 mm)

$C_{16}H_{20}NCl$ Ber. C 73,39 H 7,71 N 5,35%
Gef. „ 73,61 „ 7,90 „ 5,48%

Die Ausbeute entspricht 17 % an sekundärer Base, berechnet auf die angewandte Menge Nitril.

Nitrosamin: Als eine Lösung der freien Base in Eisessig mit einem Tropfen Salzsäure und einer Lösung von Natriumnitrit versetzt wurde, fiel das Nitrosamin aus, das aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden konnte: weisse, glänzende kleine Krystalle vom Smp. 46—47°.

m-Tolunitril.

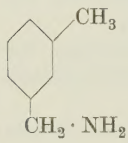
45 g frisch destilliertes m-Tolunitril gelangten in einer Lösung von 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser zur Hydrierung, wobei 90 g Nickelkatalysator verwendet wurden (Kurve 2, Figur 1), schon nach 2 Stunden waren 80 % Wasserstoff aufgenommen und bei längerer Fortsetzung der Hydrierung wurde dann wenig mehr absorbiert. Aufgenommen wurden im Ganzen 16,29 Liter, berechnet 18,48 Liter, dies entspricht 88 % der Theorie, die Aufnahme betrug aber sicher mehr (siehe Fussnote 1 auf Seite 459), weil kein unverändertes

[1]) *Th. Kröber*, B. **23**, 1026 (1890).
[2]) *Strassmann*, B. **21**, 577 (1888).

Tolunitril aufgefunden werden konnte. Das stark nach Ammoniak riechende Produkt wurde genau in der gleichen Weise aufgearbeitet wie vorhin beschrieben. Aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Teil konnte eine kleine Menge m-Tolylaldehyd isoliert werden, welcher ein Semicarbazon lieferte. Kleine, weisse Nädelchen aus heissem Alkohol vom Smp. 206° [1]).

0,0830 g Subst. gaben 17,1 cm³ N_2 (14°, 752 mm)
$C_9H_{11}ON_3$ Ber. N 23,72 Gef. N 23,86%

Aus dem Semicarbazon berechnet sich eine Aldehydausbeute von 4 %. Die primäre Base, das m-Tolubenzylamin (m-Xylyl-amin)



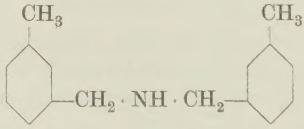
konnte aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Teil als Chlorhydrat isoliert werden. Ausbeute: 30 g entsprechen 23,1 g der freien Base = 52 % vom angewandten Nitril. Der Sdp. der Base liegt unter 13 mm Druck bei 87°. *Brömme* [2]), der sie aus m-Xylylbromid und Phtalimid-Kalium dargestellt hatte, gibt 201—202° unter 753 mm an.

m-Di-tolubenzyl-thioharnstoff entstand nach 2- bis 3-stündigem Kochen der freien Base in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff. Aus heissem Alkohol krystallisiert der Körper in Nadeln vom Smp. 97°. *Brömme* gibt dieselbe Zahl an.

Benzoylderivat: dargestellt durch direktes Erwärmen der Base mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad. Weisse glänzende Blättchen aus Alkohol vom Smp. 70° (*Brömme* 69°).

0,1244 g Subst. gaben 7,0 cm³ N_2 (12°, 733 mm)
$C_{15}H_{15}ON$ Ber. N 6,22 Gef. N 6,40%

C. Nicht flüchtiger Teil des Hydrierungsproduktes: Aus dem Rückstand im Kolben konnten 10 g des Chlorhydrates isoliert werden, das entsprach 8,6 g freier Base. Das Salz der sekundären Base, das Di-m-tolubenzylamins (m-Di-xylyl-amins) konnte nach



dem Umkrystallisieren aus Wasser in weissen Krystallnadeln erhalten werden.

0,1437 g Subst. gaben 0,3878 g CO_2 und 0,0978 g H_2O
0,1830 g Subst. gaben 8,4 cm³ N_2 (13°, 739 mm)
$C_{16}H_{20}NCl$ Ber. C 73,39 H 7,71 N 5,35%
Gef. „ 73,60 „ 7,62 „ 5,52%

Die freie Base ist ein hellgelbes Öl, das sich aber nicht destillieren lässt. Man kann damit ein öliges Nitrosamin erhalten, welches deutlich die *Liebermann*'sche Reaktion zeigt. Mit einer konzentrierten alkoholi-

[1]) *Law* und *Perkin* gaben 203° an.
[2]) *Brömme*, B. **21**, 2700 (1888).

schen Oxalsäurelösung bildet sich das saure Oxalat, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, glänzende Krystalle vom Smp. 235°.

4,095 mg Subst. gaben 2,540 mg H_2O und 10,305 mg CO_2
0,0992 g Subst. gaben 4 cm³ N_2 (12°, 736 mm)
$C_{18}H_{21}O_4N$ Ber. C 68,53 H 6,72 N 4,44%
Gef. „ 68,60 „ 6,92 „ 4,67%

p-Tolunitril.

30 g reines Nitril (Smp. 29°, weisse Nadeln), gelöst in 300 cm³ Alkohol, 500 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser, dazu kamen 60 g Nickelkatalysator. Die Hydrierung verlief sehr ähnlich derjenigen der o-Verbindung (Kurve 3, Figur 1). Nach 5 Stunden war die berechnete Menge Wasserstoff fast vollständig aufgenommen, doch wurde im ganzen während 12 Stunden geschüttelt. Der gemessene Wasserstoffverbrauch entsprach 97 % der Theorie. Die Aufarbeitung der Hydrierungsflüssigkeit geschah auf dieselbe Weise wie bei den isomeren Nitrilen.

In dem mit Wasserdampf flüchtigen Teil konnte ein Aldehyd festgestellt werden, dessen Semicarbazon nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine weisse glänzende Nadeln bildete vom Smp. 217°. Für das Semicarbazon des p-Tolylaldehydes gibt *Fournier*[1]) den Smp. mit 215° an, *Law* und *Perkin* auch 215°. Ausbeute 2 g, was 1,4 g Aldehyd entspricht.

0,1252 g Subst. gaben 26,1 cm³ N_2 (11°, 736 mm)
$C_9H_{11}ON_3$ Ber. 23,72 Gef. N 23,95%

B. Salzsaure Lösung: Es war hier eine flüchtige Base entstanden, deren Chlorhydrat 20 g wog, das entspricht 50 % des angewandten Nitrils. Die freie Base selbst destilliert unter 10 mm Druck bei 80°. Wasserhelle Flüssigkeit von basischem Geruch, aus der Luft rasch Kohlensäure anziehend. Der Körper erwies sich als das p-Tolubenzylamin (p-Xylyl-amin). *Kröber*[2]), der die Base aus dem Nitril mit Natrium und Alkohol dargestellt hatte, gibt den Sdp. 195—196° an. Die oben genannte Menge Chlorhydrat entspricht 15,1 g freier Base.

Pikrat: aus heissem Wasser umkrystallisiert, gelbe Blättchen. Smp. unter Zersetzung 194—198°. *Kröber* gibt denselben Zersetzungspunkt an.

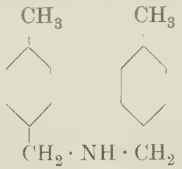
Phenyl-thioharnstoffderivat: Auf die übliche Weise dargestellt, bildet es weisse, glänzende Nadeln vom Smp. 147°, aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2288 g Subst. gaben 21,7 cm³ N_2 (11°, 738 mm)
$C_{15}H_{16}N_2S$ Ber. N 10,93 Gef. N 11,07%

C. Mit Wasserdampf nicht flüchtiger Teil: Der Rückstand im Kolben wurde mit Äther im Extraktionsapparat extrahiert. Man erhielt 5 g einer festen krystallinen Masse, schwerlöslich in Wasser und in wässrigem Alkohol, aus absolutem Alkohol kommt sie

[1]) *Fournier*, C. r. **137**, 717 (1903); *Law* und *Perkin*, C. **1905**, I, 359.
[2]) *Kröber*, B. **23**, 1026 (1890).

in kleinen, glänzenden Nadeln heraus. Der Körper ist das sekundäre Di-p-tolubenzylamin (p-Di-xylyl-amin).



0,1384 g Subst. gaben 0,4336 g CO_2 und 0,1066 g H_2O
$C_{16}H_{19}N$ Ber. C 85,27 H 8,50%
Gef. „ 85,44 „ 8,62%

Das Chlorhydrat, in kaltem Wasser schwer löslich, bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisiert, weisse, glänzende Schuppen.

0,0786 g Subst. gaben 3,8 cm³ N_2 (12°, 738 mm)
$C_{16}H_{20}NCl$ Ber. N 5,35 Gef. N 5,62%

Nitrosamin: aus Alkohol weisse glänzende Krystalle. Smp. 52°.

Hydrierung der Brom-benzonitrile.

1. o-Brom-benzonitril.

Zur Gewinnung des reinen o-Derivates gingen wir vom o-Nitroanilin aus, das nach *Sandmeyer* in o-Nitro-brombenzol übergeführt wurde. Das Letztere reduziert man mit Zinn und Salzsäure und behandelt das o-Bromanilin wiederum nach der *Sandmeyer*'schen Methode. Das mit Wasserdampf überdestillierte und aus Alkohol umkrystallisierte Nitril zeigte der Smp. 51°.

30 g Nitril wurden in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser mit 60 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung verlief rasch und glatt (Kurve 1, Figur 2). Nach 5 Stunden war schon der grösste Teil des Wasserstoffs absorbiert. Im ganzen wurden 7,6 Liter, d. h. 95 % der Theorie aufgenommen. Auch bei der Hydrierung dieser Nitrile geschah die Aufarbeitung so, dass in einen mit Wasserdampf flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil getrennt wurde. Die flüchtige Base wurde in Salzsäure aufgenommen und der Aldehyd mit Äther extrahiert.

A. Aldehyd: Der o-Brom-benzaldehyd destillierte unter 12mm Druck bei 118—119° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute: 5 g. *Jackson* und *White*[1]) geben für diesen Körper den Sdp. 230° an und den Smp. 21—22°. Unser Aldehyd erstarrte in einer Kältemischung, wurde aber bei Zimmertemperatur flüssig. Das Semicarbazon bildet weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 214°.

0,1604 g Subst. gaben 24,2 cm³ N_2 (11,5°, 740 mm)
$C_8H_8ON_3Br$ Ber. N 17,36 Gef. N 17,46%

[1]) *Jackson* und *White*, Am. 3, 32 (1881).

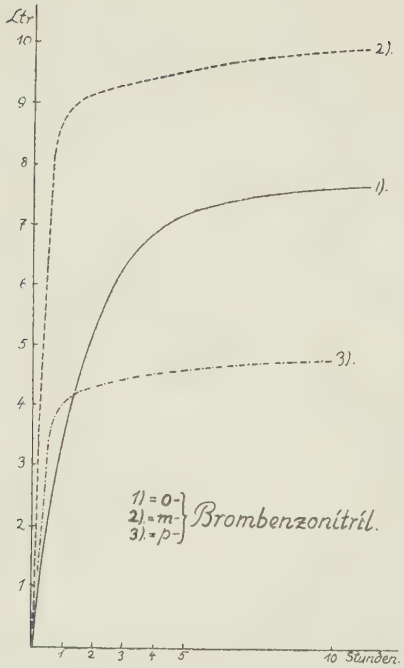
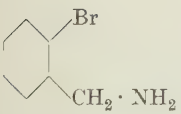


Fig. 2.



B. Flüchtige Base: Sie lieferte 12,5 g Chlorhydrat, was 10,5 g der freien Base entspricht oder 35 % vom Nitril. Die freie Base selbst, das o-Brombenzylamin siedet bei 118° unter 9 mm Druck. Wasserhelle Flüssigkeit, mit Begierde Kohlensäure aus der Luft anziehend.

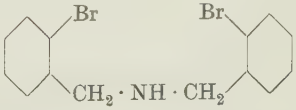
Chlorhydrat: ist in Wasser so leicht löslich, dass es durch Einleiten von Salzsäure in die stark getrocknete ätherische Lösung der Base unter Eiskühlung dargestellt wurde. Smp. 241—242° (*Jackson* und *White*[1]) geben den Smp. 208° an.)

0,1400 g Subst. gaben 7,6 cm³ N_2 (12°, 743 mm)
C_7H_9NClBr Ber. N 6,29 Gef. N 6,27%

Phenyl-thioharnstoffderivat: aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, weisse Krystalle vom Smp. 175°.

0,2063 g Subst. gaben 15,7 cm³ N_2 (12°, 739 mm)
$C_{14}H_{13}N_2BrS$ Ber. N 8,72 Gef. N 8,86%

C. Mit Wasserdampf nicht flüchtiger Teil: Die mit Äther extrahierte sekundäre Base, das Di-o-brom-benzylamin,



wurde in einer Menge von 7 g erhalten. Krystalle vom Smp. 36°.

[1]) *Jackson* und *White*, Am. **2**, 317 (1880).

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich und kann aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

0,2055 g Subst. gaben 6,7 cm³ N_2 (12°, 742 mm)
$C_{14}H_{14}NBr_2Cl$ Ber. N 3,58 Gef. N 3,76%

Neutrales Oxalat: fällt krystallinisch aus beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer kalt gesättigten alkoholischen Oxalsäurelösung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, aus heissem Alkohol krystallisiert es in glänzenden Schuppen vom Smp. 220°.

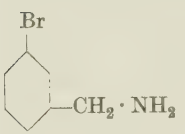
4,460 mg Subst. gaben 7,445 mg CO_2 und 1,530 mg H_2O
4,210 mg Subst. gaben 0,137 cm³ N_2 (19°, 719 mm)
$C_{30}H_{28}O_4N_2Br_4$ Ber. C 45,01 H 3,53 N 3,50%
Gef. „ 45,53 „ 3,84 „ 3,60%

m-Brom-benzonitril.

Das Nitril wurde aus m-Nitro-anilin gerade so dargestellt wie die o-Verbindung. Smp. 38°.

40 g Nitril, 300 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser wurden mit 80 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt, nach einer Stunde war die Wasserstoffaufnahme beinahe beendigt. In 10 Stunden wurden 9,84 Liter Wasserstoff verschluckt, das entspricht 98 % der theoretisch berechneten Menge.

A. Aldehyd: Der m-Brom-benzaldehyd wurde über seine Bisulfitverbindung gereinigt. Davon wurden 4,3 g erhalten, was 3,1 g Aldehyd entspricht. Das Semicarbazon bildet hellgelbe, glänzende Nädelchen vom Smp. 205°.



B. Flüchtige Base: m-Brom-benzylamin: Das erhaltene Chlorhydrat wog 23 g, was 19 g freier Base entspricht. Diese letztere destilliert unter einem Druck von 14 mm konstant bei 84°. Wasserhelle Flüssigkeit, die aus der Luft rasch Kohlensäure anzieht.

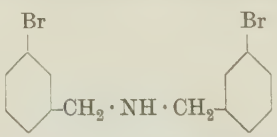
Das Chlorhydrat kann aus Benzol umkrystallisiert werden. Weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 212°.

0,1874 g Substanz gaben 10,8 cm³ N_2 (15°, 737 mm)
C_7H_9NBrCl Ber. N 6,29 Gef. N 6,50%

Phenyl-thioharnstoffderivat: kann aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Kleine, glänzende Nadeln vom Smp. 151°.

0,1713 g Subst. gaben 13,4 cm³ N_2 (13°, 738 mm)
$C_{14}H_{13}N_2BrS$ Ber. N 8,72 Gef. N 8,93%

C. Mit Wasserdampf nichtflüchtiger Teil: Die sekundäre Base, das Di-m-brom-benzylamin bildet ein gelbes, nicht destil-



lierbares Öl. Ausbeute: 10 g. Charakteristisch für diese Base ist die verhältnismässig grosse Schwerlöslichkeit der meisten Salze mit anor-

ganischen Säuren. Das Chlorhydrat, das Nitrat, das Phosphat, auch das Acetat sind auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, nur das Sulfat ist in heissem Wasser leicht löslich.

Chlorhydrat: aus viel heissem Wasser umkrystallisiert, kleine, weisse Krystalle.

0,2883 g Subst. gaben 0,4518 g CO_2 und 0,1002 g H_2O
0,3538 g Subst. gaben 11,5 cm³ N_2 (14°, 743 mm)
$C_{14}H_{14}NBr_2Cl$ Ber. C 42,92 H 3,61 N 3,58%
Gef. „ 42,74 „ 3,89 „ 3,72%

Das Acetat scheidet sich beim Verrühren der Base in Eisessig ab. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es kleine, weisse Krystalle.

0,1221 g Subst. gaben 4 cm³ N_2 (13°, 732 mm)
$C_{16}H_{17}O_2NBr$ Ber. N 3,39 Gef. N 3,73%

Das Nitrat zeichnet sich durch eine derartig grosse Schwerlöslichkeit aus, dass es an das von *Rupe* und *Becherer*[1]) s. Zt. gefundene Di-α-naphtomethylamin-nitrat erinnert. Es löst sich erst nach längerem Kochen in viel heissem Wasser, woraus es beim Abkühlen sofort als weisse, krystalline Masse ausfällt.

0,1130 g Subst. gaben 6,4 cm³ N_2 (12°, 731 mm)
$C_{14}H_{14}O_3N_2Br_2$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,75%

Eine Löslichkeitsbestimmung gab folgendes Resultat:

0,8040 g Substanz wurden in 300 cm³ Wasser ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei sich 0,0940 g auflösten; in 100 cm³ Wasser lösen sich also 0,0313 g Nitrat.

Das oben genannte Nitrat ist immerhin etwa 100 mal schwerer löslich.

p-Brom-benzonitril.

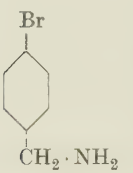
Das Ausgangsmaterial wurde aus p-Bromanilin dargestellt. Es zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 113°.

Die Reduktion wurde mit 20 g Nitril, gelöst in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser mit 40 g Nickelkatalysator durchgeführt. Wie die Kurve 3 auf Figur 2 zeigt, verläuft die Reduktion fast genau so wie die der m-Verbindung. Nach 4 Stunden waren schon 4,5 Liter Wasserstoff aufgenommen, was 87% der Theorie entspricht. Im ganzen wurden 89 % Wasserstoff aufgenommen (Ber. 5,27 Liter).

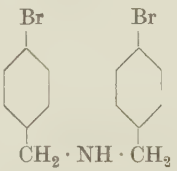
A. Mit Wasserdampf flüchtiger Teil: Als in Salzsäure unlöslich konnten 0,8 g einer hellgelben Flüssigkeit mit Äther extrahiert werden, welche bald zu Krystallen erstarrte, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, glänzende Blättchen vom Smp. 57° bildeten. Der Körper reduziert beim Kochen ammoniakalische Silbernitratlösung und ist identisch mit dem von *Jackson* und *White*[2]) aus p-Brom-benzylbromid dargestellten p-Brom-benzaldehyd.

[1]) *H. Rupe* und *F. Becherer*, Helv. **6**, 674 (1923).
[2]) *Jackson* und *White*, B. **11**, 1043 (1878).

B. Von der mit Wasserdampf flüchtigen Base wurden 9,5 g Chlorhydrat erhalten, das entspricht 8 g der freien Base des p-Brombenzylamins. Diese destilliert unter 12 mm Druck bei 102°; wasserhelle Flüssigkeit, geht an der Luft rasch in das Carbonat über. *Jackson* und *Lowery*[1]), die den Körper aus p-Brom-benzylbromid dargestellt haben, gaben dieselben Eigenschaften an. So z. B. liegt der Schmelzpunkt des Chlorhydrates, das wir aus der scharf getrockneten ätherischen Lösung der Base mit trockenem Salzsäuregas ausfällten, weisse Nadeln, bei 260° unter Zersetzung. Das Carbonat erhielten wir aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Smp. 130°, während *Jackson* und *Lowery* 131—133° angaben.



C. Mit Wasserdampf nichtflüchtiger Teil: Das sekundäre Di-p-brom-benzylamin erhielten wir zuerst als ein gelbes Öl,



welches bald zu Krystallen erstarrte, die den Smp. 50° zeigten. *Jackson* und *Lowery* geben den gleichen Schmelzpunkt an. Die Ausbeute betrug 6 g. Die Base, die in Alkohol und Äther leicht löslich ist, gibt ein schwerlösliches Chlorhydrat, welches aus viel heissem Wasser umkrystallisiert weisse Schuppen bildete vom Smp. 284°. *Jackson* und *Lowery* fanden für das Salz 283°. Das Nitrosamin krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom Smp. 105°.

0,2294 g Subst. gaben 15,2 cm³ N_2 (13,5°, 720 mm)
$C_{14}H_{12}ON_2Br_2$ Ber. N 7,30 Gef. N 7,48%

Hydrierung der Cyanbenzoesäure-ester.

o-Cyanbenzoesäure-methylester.

Das Ausgangsmaterial wurde aus Anthranilsäure-ester nach *Sandmeyer* dargestellt. Zur vollkommenen Reinigung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. 147° unter 11 mm. Klare Flüssigkeit, die sofort in der Vorlage zu weissen Nadeln vom Smp. 50—51° erstarrte. Ausbeute: 65—70 % der Theorie.

Hydriert wurden 25 g Nitril, gelöst in 150 cm³ Alkohol, 50 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser, mit 50 g Nickelkatalysator. Die Hydrierungskurve No. 1, Fig. 3, sieht ganz anders aus als die der übrigen Hydrierungen. Wir haben hier keinen plötzlichen raschen Verbrauch

[1]) *Jackson* und *Lowery*, Am. **3**, 251 (1881).

des Wasserstoffs in kurzer Zeit, sondern eine ganz allmähliche Absorption, die erst nach ungefähr 24 Stunden ihr Maximum erreicht. Aufgenommen wurden 6,98 Liter Wasserstoff (ber. 7,45 Liter), was 93 % der Theorie entspricht. Bei der Aufarbeitung zeigte es sich, dass mit Wasserdampf

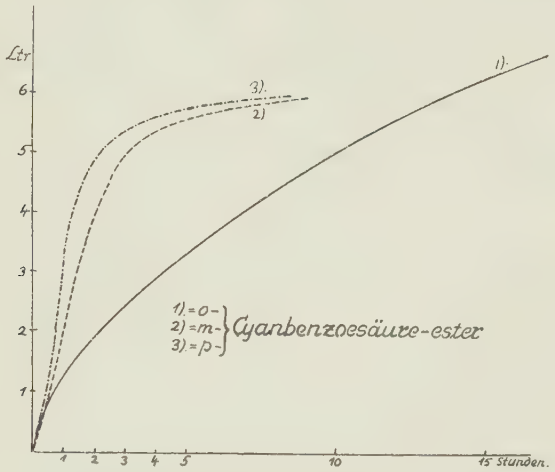


Fig. 3.

nur sehr wenig überging. Es wurde nur eine Spur einer aldehydartig riechenden Flüssigkeit erhalten, welche ammoniakalische Silberoxydlösung reduzierte. Eine flüchtige Base war nicht entstanden. Beim Abkühlen des Rückstandes im Kolben krystallisierten lange, weisse Nadeln aus (12 g), von denen abgesogen wurde. Aus dem Filtrat konnten durch Ausäthern noch weitere 10 g desselben Körpers erhalten werden, im ganzen also 22 g, was einer Ausbeute von 90 % der Theorie entspricht. Der Körper liess sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisieren; weisse, verfilzte Nadeln vom Smp. 150°. Er erwies sich als vollkommen identisch mit dem schon von *Graebe* durch Reduktion von Phtalimid mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Phtalimidin, dem Lactam der Benzylamino-o-carbonsäure [1]).

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Körpers und Pikrinsäure aus. Es bildet, aus heissem Wasser umkrystallisiert, hellgelbe Tafeln vom Smp. 140°.

Das Nitrosamin, aus der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit ausgefällt, bildet gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol) und schmilzt bei 156°. Diese Schmelzpunkte stimmen vollkommen mit den von *Graebe* angegebenen überein.

m-Cyanbenzoesäure-äthylester.

Das Nitril wurde dargestellt aus m-Aminobenzoesäure-ester nach der *Sandmeyer*'schen Reaktion (die Aminoverbindung wurde aus dem

[1]) *Graebe*, A. **247**, 297 (1888).

Nitrokörper durch katalytische Reduktion mit Nickel und Wasserstoff leicht und bequem erhalten). Der Ester der Nitrilosäure selbst ging als farblose Flüssigkeit unter 10 mm Druck bei 140—141° über, erstarrte rasch in der Vorlage und schmolz dann bei 56°.

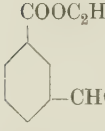
25 g Nitril, 200 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 50 g Nickelkatalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief ziemlich rasch, doch steigt die Kurve No. 2, Fig. 3, nicht so steil an wie bei den entsprechenden Tolunitrilen und Brom-benzonitrilen, nach 8 Stunden waren 5,91 Liter Wasserstoff aufgenommen (ber. 6,85 Liter), entsprechend 86% der theoretischen Menge.

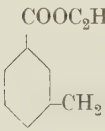
Aufarbeitung: mit Wasserdampf flüchtige Hydrierungsprodukte sind nicht entstanden.

Aus der sauren Lösung konnten 3 g eines Aldehydes mit Äther extrahiert werden, der unter 11 mm Druck von 128—129° überging. Von angenehmem aldehydartigem Geruch, zeigt er alle Aldehydreaktionen. Das Semicarbazon, auf die übliche Weise dargestellt, bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine weisse Kryställchen vom Smp. 202°.

0,2046 g Subst. gaben 32,3 cm³ N_2 (12°, 734 mm)
$C_{11}H_{13}N_3O_3$ Ber. N 17,86 Gef. N 18,00%

Die Analyse stimmt auf die Formel des Halbaldehydes des Isophtalsäure-esters. Eine weitere Untersuchung war wegen der kleinen Substanzmenge unmöglich, doch darf man wohl in Analogie annehmen, dass dieser Körper entstanden ist. Neben dem Aldehyd wurden aus der salzsauren Lösung nach dem Versetzen mit Natronlauge und Ausäthern ein Gemisch einer primären und sekundären Base erhalten, aus welchem die primäre Base durch Destillation leicht abzutrennen war, denn sie destillierte unter 10 mm Druck bei 150° vollständig über. Farbloses Öl, das aus der Luft rasch Kohlensäure anzog und zum Carbonat erstarrte. Von diesem m-Benzylaminocarbonsäure-äthylester konnte eine Anzahl von wohlcharakterisierten Derivaten dargestellt werden.





Chlorhydrat: wurde aus der scharf getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas ausgefällt. Weisse Krystalle vom Smp. 158—159°.

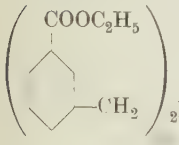
0,1528 g Subst. gaben 0,3128 g CO_2 und 0,0908 g H_2O
0,1260 g Subst. gaben 7,2 cm³ N_2 (12°, 742 mm)
$C_{10}H_{14}NO_2Cl$ Ber. C 55,67 H 6,54 N 6,50%
Gef. „ 55,80 „ 6,65 „ 6,59%

Phenyl-thioharnstoffderivat: aus heissem Alkohol kleine, weisse Krystalle vom Smp. 112°.

0,2240 g Subst. gaben 18,0 cm³ N_2 (12°, 731 mm)
$C_{17}H_{18}O_2N_2S$ Ber. N 8,91 Gef. N 9,12%

Pikrat: krystallisiert aus wenig Alkohol in kleinen, glänzenden gelben Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Ausbeute an diesem primären Amino-ester betrug 7 gr.



Die sekundäre Base, der sekundäre Di-benzyl-amin-m-dicarbonsäure-äthylester, ein dickes, gelbes Öl, lieferte folgende Salze:

Chlorhydrat, aus wenig Wasser umkrystallisiert, lange, verfilzte Nadeln vom Smp. 147°.

0,1822 g Subst. gaben 0,4229 g CO_2 und 0,1082 g H_2O
0,1214 g Subst. gaben 4,0 cm³ N_2 (11°, 738 mm)
$C_{20}H_{24}O_4NCl$ Ber. C 63,55 H 6,41 N 3,71%
Gef. „ 63,30 „ 6,65 „ ,78%

2. Oxalat: in konzentrierter alkoholischer Lösung dargestellt, feine, weisse Krystalle, die sich leicht aus heissem Alkohol umkrystallisieren liessen und den Smp. 212° zeigten. Die Analyse stimmt auf das saure Oxalat.

0,2530 g Subst. gaben 7,9 cm³ N_2 (10°, 732 mm)
$C_{22}H_{25}O_8N$ Ber. N 3,42 Gef. N 3,62%

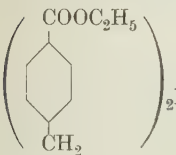
3. Nitrosamin: konnte als gelbes Öl erhalten werden, welches deutlich die *Liebermann*'sche Reaktion zeigte.

Im ganzen wurden 10 g der sekundären Base erhalten.

p-Cyanbenzoesäure-äthylester.

Als Ausgangsmaterial diente das käufliche Anästhesin, der ganz reine p-Amino-benzoesäure-äthylester. Der daraus dargestellte Nitrilester wurde unter 11 mm bei 139—140° überdestilliert, das Destillat erstarrte rasch zu weissen Nadeln vom Smp. 54°.

Hydriert wurden 25 g Nitril, gelöst in 250 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser und 50 cm³ Essigester mit 50 g Nickelkatalysator. Die Hydrierungskurve der p-Verbindung verläuft sehr ähnlich wie die des m-Derivates. Nach 7 Stunden waren 7,9 Liter Wasserstoff aufgenommen, ber.: 6,8 Liter. Mit Wasserdampf konnte eine kleine Spur eines Aldehydes übergetrieben werden. Eine mit Wasserdampf flüchtige Base war nicht entstanden. Der salzsaure Rückstand wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, wobei 5 g einer schmierigen Masse erhalten wurden, welche weder Stickstoff enthielt noch die Eigenschaften eines Aldehydes besass. In der salzsauren Lösung lag ein Gemisch der Chlorhydrate einer primären und einer sekundären Base vor. Nach öfters wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Wasser konnte das schwerer lösliche Chlorhydrat der sekundären Base, des sekundären Di-benzyl-amin-p-dicarbonsäure-esters vollkommen rein erhalten werden in einer Ausbeute von 12 g, entspr. 11 g der freien Base.



0,2310 g Subst. gaben 0,5365 g CO_2 und 0,1340 g H_2O
0,1758 g Subst. gaben 5,9 cm³ N_2 (11°, 745 mm)
$C_{20}H_{24}O_4NCl$ Ber. C 63,55 H 6,41 N 3,71%
Gef. „ 63,34 „ 6,49 „ 3,94%

Die Base selbst ist ein gelbes, nicht destillierbares Öl, welches relativ schwer lösliche Salze bildet. So ist z. B. das Acetat in kaltem Wasser fast unlöslich.

Das Nitrat, das aus einer heissen wässrigen Lösung des Acetates mit Salpetersäure ausgefällt wurde, musste aus viel heissem Wasser umkrystallisiert werden. Kleine, glänzende Nadeln vom Smp. 205°.

0,2210 g Subst. gaben 13,3 cm³ N_2 (10°, 748 mm)
$C_{20}H_{24}O_7N_2$ Ber. N 6,92 Gef. N 7,06%

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 cm³ Wasser bei Raumtemperatur 0,15 g Nitrat auflösen.

Das Pikrat, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Smp. 170°.

0,2100 g Subst. gaben 17,8 cm³ N_2 (11°, 739 mm)
$C_{26}H_{26}O_{11}N_4$ Ber. N 9,83 Gef. N 9,77%

Primäre Base: Das leicht lösliche Chlorhydrat wurde mit Alkali zersetzt und die Base ausgeäthert. Sie destillierte unter 10 mm Druck bei 149—150°, dünnflüssiges, farbloses Öl. Ausbeute: 4 g. An der Luft wird sie rasch fest unter Carbonatbildung. Das Chlorhydrat des prim. p-Benzyl-aminocarbonsäure-äthylesters liess sich aus wenig Wasser umkrystallisieren; weisse, glänzende Schuppen.

0,1253 g Subst. gaben 0,2562 g CO_2 und 0,0736 g H_2O
0,1592 g Subst. gaben 9,2 cm³ N_2 (11°, 736 mm)
$C_{10}H_{14}O_2NCl$ Ber. C 55,67 H 6,54 N 6,50%
Gef. „ 55,76 „ 6,57 „ 6,64%

Das Phenyl-thioharnstoffderivat besteht, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, aus glänzenden Krystallen vom Smp. 117°.

0,2350 g Subst. gaben 18,3 cm³ N_2 (11°, 746 mm)
$C_{17}H_{18}O_2N_2S$ Ber. N 8,91 Gef. N 9,06%

Die quantitativen Ergebnisse der Reduktionen.

	Bezogen auf die angewandte Menge Nitril	Bezogen auf die erhaltene Menge des Reakt.-Prod.
Tolunitrile		
30 g o-Tolunitril gaben:		
Aldehyd 1,4 g . .	5%	7%
prim. Base 14,3 g . .	48%	68%
sekund. Base 5 g . . .	17%	25%
45 g m-Tolunitril gaben:		
Aldehyd 2,0 g . .	4%	6%
prim. Base 23,1 g . .	52%	69%
sekund. Base 8,6 g . .	19%	25%
30 g p-Tolunitril gaben:		
Aldehyd 1,4 g . .	5%	7%
prim. Base 15,1 g . .	50%	70%
sekund. Base 5,0 g . .	17%	23%

	Bezogen auf die angewandte Menge Nitril	Bezogen auf die erhaltene Menge des Reakt.-Prod.
Brom-nitrile		
30 g o-Brom-benzonitril gaben:		
Aldehyd 5,0 g . .	17%	22%
prim. Base 10,5 g . .	35%	47%
sekund. Base 7,0 g . .	23%	31%
40 g m-Brom-benzonitril gaben:		
Aldehyd 3,1 g . .	8%	10%
prim. Base 19,0 g . .	47%	59%
sekund. Base 10,0 g . .	25%	31%
20 g p-Brom-benzonitril gaben:		
Aldehyd 0,8 g . .	4%	5%
prim. Base 8,0 g . .	40%	54%
sekund. Base 6,0 g . .	30%	41%
Cyanbenzoesäure-ester		
25 g o-Cyanbenzoesäure-methylester gaben :		
Aldehyd Spuren . .	—	—
prim. Base —	—	—
Phtalimidin 22 g . . .	90%	—
sekund. Base —	—	—
25 g m-Cyanbenzoesäure-äthylester gaben:		
Aldehyd 3 g . . .	12%	15%
prim. Base 7 g . . .	28%	35%
sekund. Base 10 g . . .	40%	50%
25 g p-Cyanbenzoesäure-äthylester gaben:		
Aldehyd Spuren . .	—	—
prim. Base 4 g . . .	16%	27%
sekund. Base 11 g . . .	44%	73%

Curriculum vitae.

Am 18. August 1899 wurde ich, Feiga-Fanny Bernstein, in Riga (Lettland) geboren als Tochter des verstorbenen Jakob Bernstein, Kaufmann, und seiner verstorbenen Gattin Sophie, geb. Novoselsky.

Ich besuchte in Riga das Gymnasium bis 1915. Infolge Kriegsausbruches fuhr ich nach Moskau, wo ich im Juni 1917 das Reifezeugnis erwarb. Vom September 1917 studierte ich Chemie: 1917/1918 an der wegen des Krieges nach Moskau evakuierten Technischen Hochschule von Riga; 1918/1919 an der Moskauer Technischen Hochschule. 1920 kehrte ich nach Riga zurück, wo ich die Lettische Hochschule besuchte. Vom Sommer-Semester 1924 studierte ich an der Universität zu Basel. Ich arbeitete zwei Semester bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe in der organischen Abteilung. Im Herbst 1924 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie und im Frühjahr 1925 dasjenige in organischer Chemie. Im Sommersemester 1925 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit und konnte sie im Sommersemester 1927 abschliessen.

Ich gestatte mir an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine Ratschläge und Belehrungen meinen wärmsten Dank auszusprechen. Während meiner Studienzeit an der Universität Basel besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: A. Bernoulli, Fr. Fichter, P. Ruggli, H. Rupe und G. Senn.

Allen meinen Lehrern entbiete ich meinen aufrichtigsten Dank.

Basel, den 1. Juli 1929.